

⑫ 公開特許公報 (A)

平3-152879

⑮ Int. Cl. 5

H 01 M 10/40

識別記号

序内整理番号

⑯ 公開 平成3年(1991)6月28日

A

8939-5H

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全8頁)

⑭ 発明の名称 非水電解液二次電池

⑮ 特 願 平1-290222

⑮ 出 願 平1(1989)11月8日

⑯ 発明者 渡辺 浩志	大阪府守口市京阪本通2丁目18番地	三洋電機株式会社内
⑯ 発明者 吉村 精司	大阪府守口市京阪本通2丁目18番地	三洋電機株式会社内
⑯ 発明者 古川 修弘	大阪府守口市京阪本通2丁目18番地	三洋電機株式会社内
⑯ 出願人 三洋電機株式会社	大阪府守口市京阪本通2丁目18番地	
⑯ 代理人 弁理士 西野 卓嗣	外2名	

明細書

1. 発明の名称

非水電解液二次電池

2. 特許請求の範囲

① 充電可能な正極と、リチウム或いはリチウム合金からなる負極と、有機溶媒にリチウム塩を溶解させてなる電解液とを備えるものであって、

前記有機溶媒が、S-O結合を有する溶媒を含有しており、

前記リチウム塩が、フッ素系ルイス酸リチウム塩であることを特徴とする非水電解液二次電池。

② 前記S-O結合を含有する溶媒が、スルホラン、3メチルスルホラン、ジメチルサルファイト、ジメチルスルホン、ジメチルスルホキシドからなる群より選択された少なくとも1つであることを特徴とする請求項①記載の非水電解液二次電池。

③ 前記フッ素系ルイス酸リチウム塩が、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム、ヘキサフルオロリン酸リチウム、テトラフルオロホウ酸リチ

ウム、ヘキサフルオロ砒酸リチウム、ヘキサフルオロアンチモン酸リチウムからなる群より選択された少なくとも1つであることを特徴とする請求項①記載の非水電解液二次電池。

3. 発明の詳細な説明

(イ) 産業上の利用分野

本発明は、二酸化マンガン、三酸化モリブデン、五酸化バナジウムなどを活物質とする充電可能な正極と、リチウム或いはリチウム合金からなる負極と、非水電解液とを備えた非水電解液二次電池において、特に電解液の改良に関するものである。

(ロ) 従来の技術

充電可能な正極とリチウム或いはリチウム合金よりなる負極とを用いた非水電解液二次電池は、その高エネルギー密度や優れた保存特性などが注目され、現在も活発な研究開発が行われているが、この種二次電池を実用化する上で最も重要な課題となっているのが、充放電効率或いはサイクル寿命が良好な電解液の探索である。

特に、この種二次電池では、充電時に負極側で高活性なりチウムの析出反応が起こるとともに、正極は高電位に保たれるため、負極、正極それぞれにおいて電解液は分解されやすい状況になる。従って、電解液の選択においてはこれらの点を考慮した組成とすることが必要不可欠である。そのため、これまでにも種々の電解液を用いることが提案されているが、それらの大部分は、溶媒としてプロピレンカーポネート、エチレンカーポネート、アーブチロラクトンなどのように、分子内に C = O 結合を持つ高沸点溶媒に、1,2-ジメトキシエタンや、1,3-ジオキソランなどの低粘度溶媒を混合したものであり、一方、溶質としては過塩素酸リチウム、テトラフルオロホウ酸リチウム、ヘキサフルオロリン酸リチウムなどを使用することが示されている。

(ハ) 発明が解決しようとする課題

しかしながら、上述したような電解液を用いても、必ずしも十分な特性が得られるわけではなく、特に過充電後のサイクル特性の劣化或いは充

電状態での高温保存特性において、電池内部抵抗の増大などが観察される。

そこで、本発明は前記問題点に観みてなされたものであって、この種二次電池の充電時の高活性な正、負極と電解液との反応性を制御することにより、保存特性並びにサイクル特性に優れた非水電解液二次電池を提供するものである。

(二) 課題を解決するための手段

本発明の非水電解液二次電池は、充電可能な正極と、リチウム或いはリチウム合金からなる負極と、有機溶媒にリチウム塩を溶解させてなる電解液とを備えるものであって、前記有機溶媒が、S - O 結合を有する溶媒を含有しており、前記リチウム塩が、フッ素系ルイス酸リチウム塩であることを特徴とするものである。

ここで、前記 S - O 結合を含有する溶媒としては、スルホラン、3メチルスルホラン、ジメチルサルファイト、ジメチルスルホン、ジメチルスルホキシドからなる群より選択された少なくとも1つを用いることができる。

- 3 -

また、前記フッ素系ルイス酸リチウム塩としては、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム、ヘキサフルオロリン酸リチウム、テトラフルオロホウ酸リチウム、ヘキサフルオロロリン酸リチウム、ヘキサフルオロアンチモン酸リチウムからなる群より選択された少なくとも1つを使用しうる。

(ホ) 作用

前述した如く、この種二次電池では、特に充電時に電解液の分解反応が生じやすく、これが種々の電池特性を劣化させる主因となっていると考えられる。しかしながら溶媒として、エステル類などの C = O 結合を有する有機溶媒に代えて、スルホランなどの S - O 結合を有する有機溶媒を用い、溶質であるリチウム塩にはトリフルオロメタンスルホン酸リチウムなどのフッ素系ルイス酸リチウム塩を使用すると、保存特性に優れサイクル特性も良好な電池が得られることを知得し、本発明を完成するに至った。

即ち、フッ素系ルイス酸リチウム塩は、リチウムとの反応により負極表面で安定な保護被膜を形

- 4 -

成すると考えられ、この際、溶媒に S - O 結合を有する有機溶媒を使用すると更に安定性に優れた保護被膜が生成し、活性リチウムと電解液との反応が抑制されるものと考えられる。

(ヘ) 実施例

以下に本発明の実施例と比較例との対比に言及し詳述する。

◎ 実験 1

(実施例 1)

第1図は本発明の一実施例としての扁平型非水電解液二次電池の半断面図を示す。1はリチウム・アルミニウム合金よりなる負極であり、負極缶2の内底面に固着せる負極集電体3に圧着されている。4は正極であって充電可能な活物質であるマンガン酸化物85重量%に、導電剤としてアセチレンブラック10重量%及び結着剤としてフッ素樹脂5重量%の割合で加え、十分混合した後、成型したものである。そしてこれを正極缶5の内底面に固着せる正極集電体6に圧着した。7はポリプロピレン製多孔性膜よりなるセパレータで

あって、本発明の要旨とする 3-メチルースルホラン (S-O 結合を有する溶媒) と 1,2-ジメトキシエタンとの混合物 (50:50 体積%) にリチウム塩としてのトリフルオロメタンスルホン酸リチウム (フッ素系ルイス酸リチウム) を 1 モル / l の割合で溶解した電解液が含浸されている。尚、この電解液には缶材の腐食防止剤としての硝酸リチウムが 500 ppm 添加されている。8 は絶縁パッキングであり、この電池寸法は直径 24.0 mm、高さ 3.0 mm である。そしてこの電池を本発明電池 A とした。

(比較例 1)

溶質としてのリチウム塩に過塩素酸リチウムを用いた以外は前記実施例と同様の電池を作製した。そしてこの電池を比較電池 W₁ とした。

(比較例 2)

有機溶媒としてプロピレンカーボネートと 1,2-ジメトキシエタンとの混合物 (50:50 体積%) を用いた以外は前記比較例 1 と同様の電池を作製した。そして、この電池を比較電池 W₂ と

した。

これらの電池を用い、保存前後の放電特性を調べた。この時の条件は、各電池を充電状態で 60 °C で 20 日間保存した後、放電電流 2 mA で放電するものである。この結果を、第 2 図に示す。これより、保存前の初期ではほとんど差が見られないが、保存後では大きな違いが観察される。

次に、各電池の保存に伴う内部抵抗の変化を調べた。この結果を、第 3 図に示す。これより本発明電池 A は内部抵抗の上昇が比較電池 W₁、W₂ に比べて小さく保存後の放電特性も優れていることが分かる。

◎ 実験 2

(実施例 2)

有機溶媒にジメチルサルファイト (S-O 結合を有する溶媒) と 1,2-ジメトキシエタンとの混合物 (50:50 体積%) を用いた以外は前記実施例と同様の電池を作製した。そして、この電池を本発明電池 B とした。

(比較例 3)

- 7 -

有機溶媒にアーブチロラクトンと 1,2-ジメトキシエタンとの混合物 (50:50 体積%) を用いた以外は前記実施例 1 と同様の電池を作製した。そして、この電池を比較電池 X とした。

これらの電池を用い、前記実験 1 と同一条件にて電池保存前後の放電特性を調べた。この結果を第 4 図に示す。これより、本発明電池 B は、比較電池 X に比べて保存特性に優れることが理解される。

◎ 実験 3

(実施例 3)

有機溶媒に 3-メチルースルホラン (S-O 結合を有する溶媒) とエチレンカーボネイトと 1,2-ジメトキシエタンの混合物 (30:20:50 体積%) を使用した以外は前記実施例 1 と同様の電池を作製した。そして、この電池を本発明電池 C とした。

(比較例 4)

有機溶媒にアーブチロラクトンとエチレンカーボネートと 1,2-ジメトキシエタンの混合物 (3

0:20:50 体積%) を使用した以外は前記実施例と同様の電池を作製した。そして、この電池を比較電池 Y とした。

これらの電池を用い、前記実験 1 と同一条件にて、電池保存前後の放電特性を調べた。この結果を、第 5 図に示す。これより、本発明電池 C は比較電池 Y に比べて、保存特性が優れていることが分かる。

次に、これらの電池を用い、保存後のサイクル特性を比較した。この時の充放電条件は、充放電電流を 1.5 mA、充放電時間を 3 時間とし、放電時間内に電池電圧が 1.5 V に達した電池をサイクル寿命とした。この結果を、第 6 図に示す。これより、本発明電池 C は、保存後のサイクル特性においても優れていることが分かる。

◎ 実験 4

(実施例 4)

有機溶媒に 3-メチルースルホラン (S-O 結合を有する溶媒) と 2-メチルテトラヒドロフランとの混合物 (50:50 体積%) を、溶質に

- 8 -

ヘキサフルオロアンチモン酸リチウム（フッ素系ルイス酸リチウム塩）を用いた以外は実施例1と同様の電池を作製した。そして、この電池を本発明電池Dとした。

（比較例5）

溶質に過塩素酸リチウムを用いた以外は前記実施例4と同様の電池を作製し、比較電池Zとした。

これらの電池を用い、前記実験3と同様にして、保存後のサイクル特性を調べた。この結果を、第7図に示す。これより、本発明電池Dは比較電池Zに比べて保存後のサイクル特性において優れることが理解される。

◎ 実験 5

ここでは、有機溶媒中におけるS-O結合を有する溶媒の含有量及びリチウム塩の種類を変化させて、電池のサイクル特性を比較した。

（第1実験例）

前記実験例1において有機溶媒中における3-メチルースルホラン（S-O結合を有する溶媒）

と1,2-ジメトキシエタンとの混合比を30:70体積%、50:50体積%、70:30体積%と変化させて電池を作製と、それぞれ電池a、電池b、電池cとした。これらの電池におけるリチウム塩としては、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム（フッ素系ルイス酸リチウム）を使用した。

また、比較例としては、前記実験1の比較電池W_tと同一構成ではあるが、異なるロットの比較電池Sを用いた。

そしてこれらの電池を用い、前記実験3と同様の条件で、サイクル特性を比較した。

この結果を第8図に示す。

これより、電池a、b、cのサイクル特性が比較電池Sに比べ、良好であることが理解され、その中でも3-メチルースルホラン即ちS-O結合を有する溶媒の含有量が有機溶媒に対して50体積%以下である電池a、bがサイクル特性上、特に優れていることが理解される。

（第2実験例）

- 11 -

S-O結合を有する溶媒としてスルホランを用い、これに1,2-ジメトキシエタンを混合使用することにより有機溶媒とし、前記同様の構成の電池を作製した。この時用いたリチウム塩はフッ素系リチウム塩であるヘキサフルオロリン酸リチウム（LiPF₆）であり、濃度1Mとして使用した。そしてスルホランと1,2-ジメトキシエタンとの混合比を、30:70体積%、50:50体積%、70:30体積%と変化させ、それぞれ電池d、電池e、電池fとした。

また、比較例としては、前記実験1の比較電池W_tと同一構成ではあるが異なるロットの比較電池tを用いた。

そしてこれらの電池を用い、前記同様のサイクル特性を比較した。

この結果を、第9図に示す。

これより電池e、fのサイクル特性が、比較電池tに比べ、良好であることが理解され、その中でもスルホラン、即ちS-O結合を有する溶媒の含有量が有機溶媒に対して50体積%以下である

- 12 -

電池e、fがサイクル特性上、特に優れている事が理解される。

これら第1実験例及び第2実験例より、S-O結合を有する溶媒の有機溶媒中における含有量は、体積%で50%以下とするのが好適であることが理解される。

（ト）発明の効果

上述した如く、充電可能な正極と、リチウム或いはリチウム合金からなる負極と、有機溶媒にリチウム塩を溶解させてなる電解液と備えた非水電解液二次電池において、前記有機溶媒がS-O結合を有する溶媒を含有しており、前記リチウム塩としてフッ素系ルイス酸リチウム塩を用いることにより、この種電池の保存特性及びサイクル特性を向上させるものであり、その工業的価値は極めて大きい。

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明電池の半断面、第2図は保存前の電池の放電特性図、第3図は保存による電池内部抵抗の変化を示す図、第4図及び第5図は保

存前後の電池の放電特性図、第6図、第7図、第8図及び第9図は保存後電池のサイクル特性図である。

1…負極、2…負極缶、3…負極集電体、4…正極、5…正極缶、6…正極集電体、7…セパレーター、8…絶縁パッキング、

A、B、C、D…本発明電池、

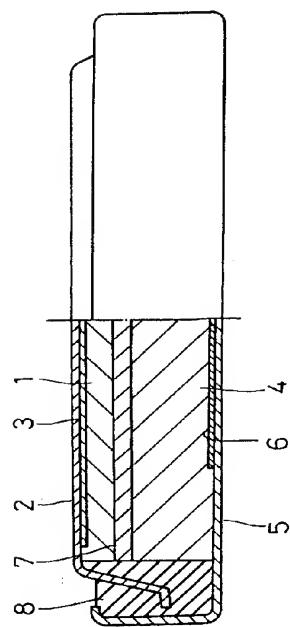
W₁、W₂、X、Y、Z…比較電池。

出願人 三洋電機株式会社

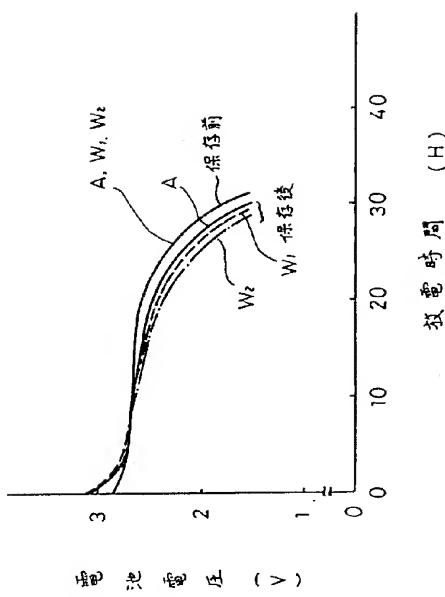
代理人 弁理士 西野卓嗣(外2名)

- 15 -

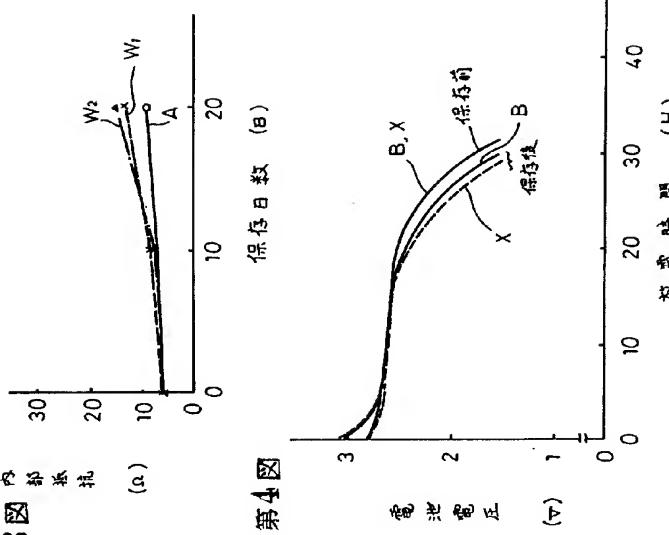
第1図



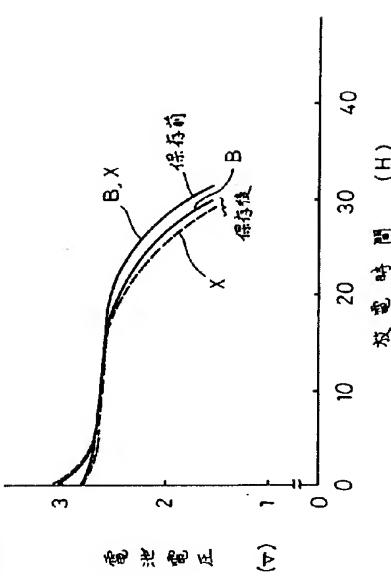
第2図



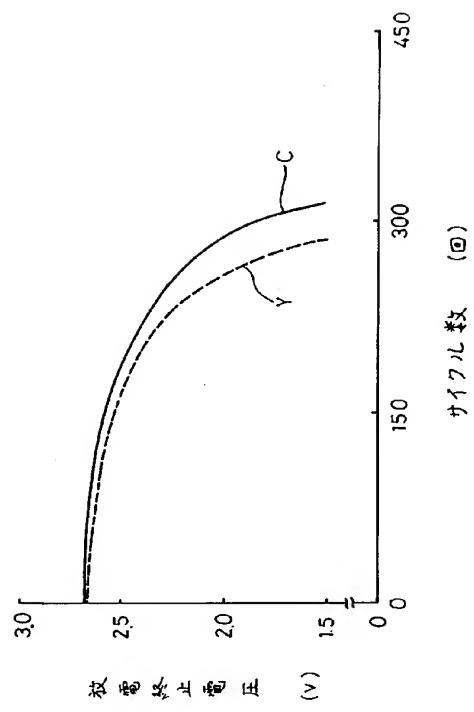
第3図 内部抵抗 (Ω)



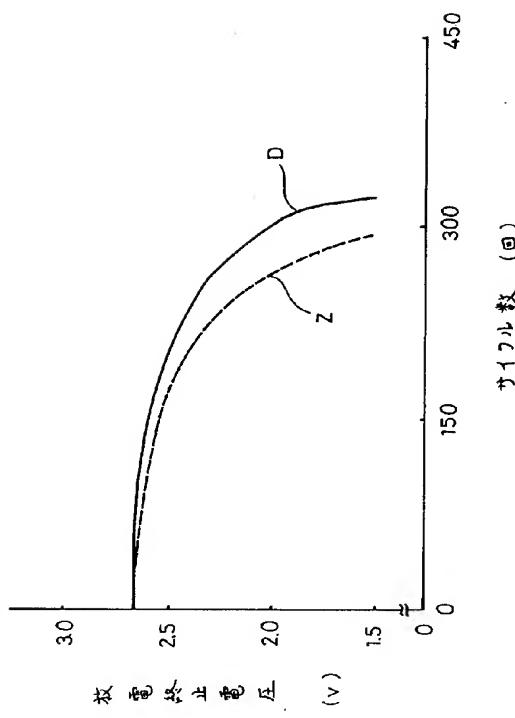
第4図 保有日数 (B)



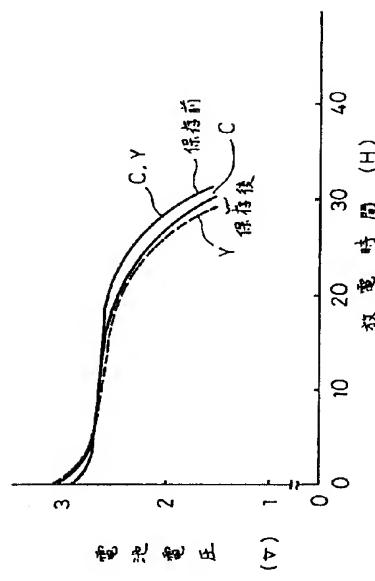
第6図



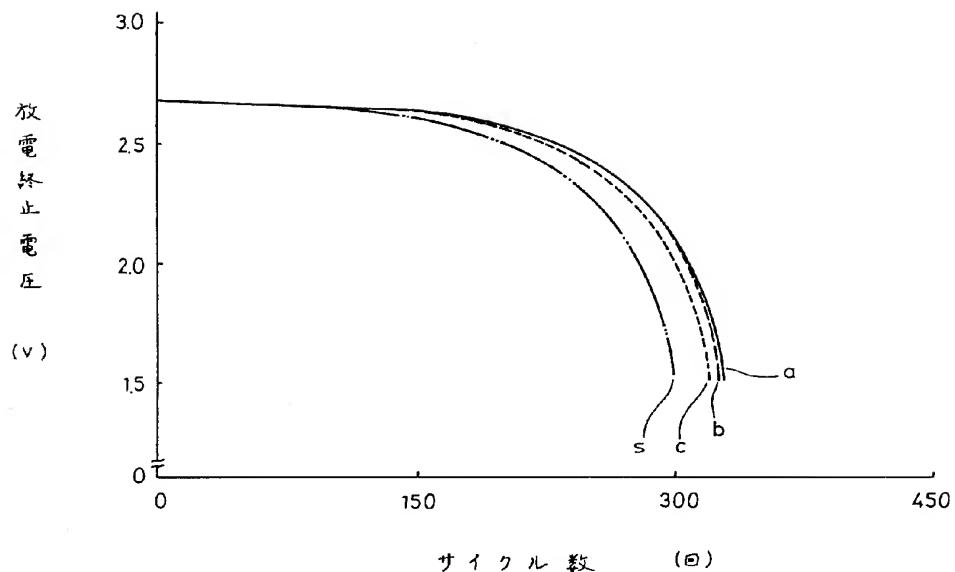
第7図



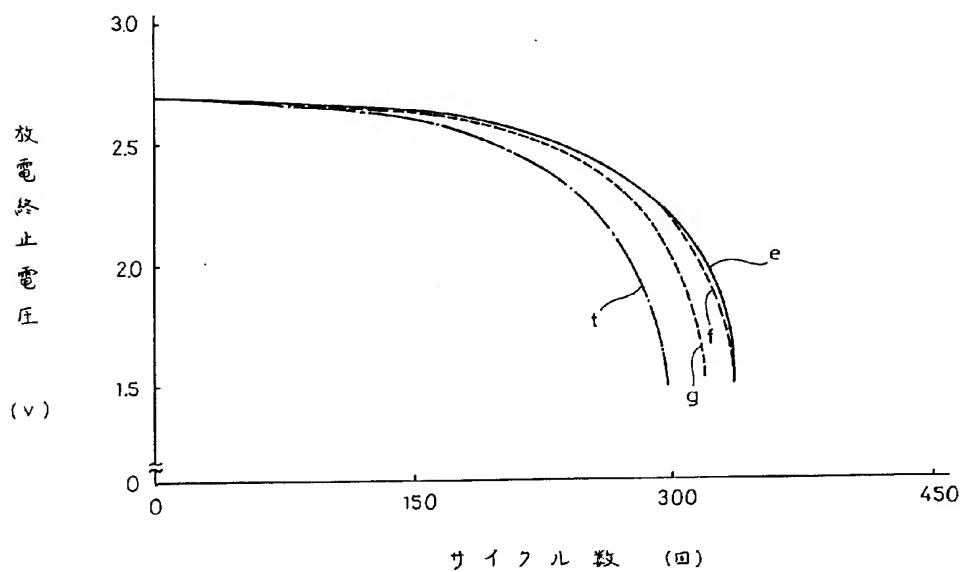
第5図



第8図



第9図



手続補正書(自発)

平成 2年 1月30日

特許庁長官殿

通

5. 補正の対象

(1) 図面の第9図。

6. 補正の内容

(1) 図面の第9図を、別紙のとおり補正する。

1. 事件の表示

以上

平成 1年 特許願 第290222号

2. 発明の名称

非水電解液二次電池

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 守口市京阪本通2丁目18番地

名称 (188) 三洋電機株式会社

代表者 井植 敏

4. 代理人

住所 守口市京阪本通2丁目18番地

三洋電機株式会社内

氏名 (8886) 弁理士 西野卓嗣



連絡先: 電話(東京)837-6239 知的財産センター駐在 山崎

方式
審査

— 1 —



— 2 —

第9図

